

## セミフルオロアルキル置換トラン型液晶性発光分子の合成と特性評価

(京工織大工芸) 山田 重之・○吉田 圭吾・今野 勉

Synthesis and Characteristic Evaluation of Semifluoroalkyl-substituted Tolane-based Liquid-crystalline Photoluminescent Molecules (<sup>1</sup>*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) Shigeyuki Yamada, ○Keigo Yoshida, Tsutomu Konno

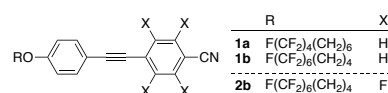
Our group, recently, has developed bistolane-based liquid-crystalline (LC) photoluminescent (PL) molecules, which would be applicable to PL thermosensors, and revealed that luminescent behavior changes through phase transition between crystal and LC phases. Herein, we report novel LCPL molecules, which consists of tolane moiety with a semifluoroalkyl-chain. Resulting from POM measurement, the novel molecules containing a semifluoroalkyl-chain were found to exhibit SmA LC phase, although the molecule with a simple alkyl-chain showed nematic LC phase. Photoluminescence measurements in crystalline state were found to show PL, but the PL efficiency was low, whereas the introduction of fluorine atoms into the tolane scaffold significantly enhanced PL efficiency.

**Keywords :** Fluorine, Semifluoroalkyl, Liquid crystals, Photoluminescence

近年、当研究室では、発光温度センサーなどの応用に期待がもてるビストラン型液晶性発光分子を開発し、結晶⇄液晶相転移による発光挙動変化を報告した。しかし合成が煩雑であるため、より簡便な分子設計が必要であった。セミフルオロアルカンがミクロ相分離構造に起因してスメクチック相を発現する報告に基づいて、本研究ではトラン構造を発光部位とし、柔軟側鎖にセミフルオロアルキル鎖を有する新規な液晶性発光分子を設計・合成し、光学特性の評価を検討した (Figure 1)。

新規分子 **1a**, **1b** および **2b** の液晶特性を調査したところ、セミフルオロアルキル鎖をもつ **1a**, **1b** は扇状の光学組織が観察され、X 線回折測定より SmA 相の発現を確認した (Table 1)。一方、トラン構造中にフッ素原子を導入した **2b** では、 $\pi/\pi$ スタッキングや分子間水素結合によって結晶性が向上し、液晶相の発現には至らなかった。

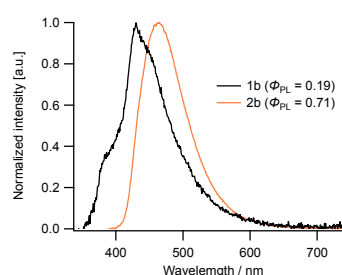
**1a**, **1b** は結晶状態で蛍光を示したが、その発光効率 ( $\Phi_{PL}$ ) は 0.19, 0.15 と低い値であった (Figure 2)。一方、**2b** も蛍光を示し、発光効率の劇的な向上 ( $\Phi_{PL}=0.71$ ) が観察された。これはトラン構造中のフッ素原子が分子間水素結合によって無輻射失活が抑制されたためであると推察している。本発表では、その他の誘導体の液晶特性ならびに光学特性についても発表する。



**Figure 1.** Chemical structures

**Table 1.** Thermal properties

| Phase sequence and Temp. [°C] |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| <b>1a</b>                     | Cry 90 SmA 134 Iso  |
| <b>1b</b>                     | Cry 94 SmA 156 Iso  |
| <b>2b</b>                     | Cry 113 Iso (No LC) |



**Figure 2.** PL spectra of **1b** and **2b** in crystal.